

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-117720

(43)Date of publication of application : 19.04.2002

(51)Int.Cl.

H01B 1/20
C04B 41/88

(21)Application number : 2000-308703

(71)Applicant : NAMICS CORP

(22)Date of filing : 10.10.2000

(72)Inventor : KITAMURA MASAHIRO
TAKAMATSU HIDEKI
YAMAZAKI TOSHIE
SUZUKI KENICHI

(54) METALLIC PASTE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide metallic paste having high adhesion with a board, capable of being baked at low temperature, and not generating corrosive exhaust gas when being baked.

SOLUTION: This metallic paste is composed of not only an organic metal compound of an expensive special metal but also at least one of organic metal compounds of metals of groups 3-15 in the periodic table, which have high versatility, a low price, and are a solid at normal temperature, and an aliphatic cyclic ether, concretely an epoxy ring derivative or an oxetane ring derivative.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

OSP-16574
06.10.030A

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-117720

(P2002-117720A)

(43) 公開日 平成14年4月19日 (2002. 4. 19)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード* (参考)

H 0 1 B 1/20

H 0 1 B 1/20

A 5 G 3 0 1

C 0 4 B 41/88

C 0 4 B 41/88

A

B

C

M

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号

特願2000-308703 (P2000-308703)

(71) 出願人 591252862

ナミックス株式会社

新潟県新潟市濁川3993番地

(22) 出願日

平成12年10月10日 (2000. 10. 10)

(72) 発明者 北村 昌広

新潟県新潟市濁川3993番地 ナミックス株式会社内

(72) 発明者 高松 秀機

新潟県新潟市濁川3993番地 ナミックス株式会社内

(74) 代理人 100078662

弁理士 津国 肇 (外 2 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属ペースト

(57) 【要約】

【課題】 基板との密着性に優れ、低温で焼成することができ、かつ、焼成時に腐食性の高い排ガスを発生することのない金属ペーストを提供する。

【解決手段】 高価な特殊金属の有機金属化合物のみならず、汎用性が高く安価な、常温で固体である、周期律表3族～15族に属する金属の有機金属化合物の1種以上と、脂肪族環状エーテル、具体的にはエポキシ環誘導体またはオキセタン環誘導体とを配合する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 常温で固体である周期律表3族～15族に属する有機金属化合物1種以上および脂肪族環状エーテル化合物を含む金属ペースト。

【請求項2】 前記脂肪族環状エーテル化合物がオキセタン環誘導体またはエポキシ環誘導体である請求項1記載の金属ペースト。

【請求項3】 前記オキセタン環誘導体が、3-エチル-3-(2-エチルヘキシルオキシメチル)オキセタン、3-エチル-3-(ヒドロキシメチル)オキセタン、3-エチル-3-[(フェノキシ)メチル]オキセタン、3-エチル-3-(ヘキシルオキシメチル)オキセタン、1,4-ビス[(1-エチル-3-オキセタニル)メトキシ]ベンゼン、1,4-ビス[(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]ベンゼン、3-エチル-3-(オキセタニルメチル)エーテル、または、3,3-ビスクロロメチルオキセタンである請求項2記載の金属ペースト。

【請求項4】 前記エポキシ環誘導体が、1,2-エポキシ-3-クロロプロパン、1,2-エポキシシクロヘキサン、1,2-エポキシシクロペンタン、1,2-エポキシ-1,2-ジメチルシクロペンタン、1,2-エポキシブタン、1,2-エポキシ-2-メチルプロパン、2,3-エポキシ-1-プロパノール、2,3-エポキシプロピオン酸、2,3-エポキシスクアレン、9,10-エポキシステアリン酸、9,10-エポキシオクタデカン酸、12,13-エポキシオレイン酸、ビニルシクロヘキセンジオキサイド、スチレンオキサイド、またはアリシクルジエポキシカルボン酸である請求項2記載の金属ペースト。

【請求項5】 前記周期律表3族～15族に属する金属が、Ti、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mo、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、In、Tl、Sn、Pb、Sb、Biである請求項1～4のいずれか1項記載の金属ペースト。

【請求項6】 前記有機金属化合物が、カプリル酸金属塩、シクロヘキサンカルボン酸金属塩、ギ酸金属塩、酢酸金属塩、シュウ酸金属塩、またはシクロプロピオン酸金属塩である請求項1～5のいずれか1項記載の金属ペースト。

【請求項7】 請求項1～6のいずれか1項記載の金属ペーストを塗布してなる電気部品または電子部品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、金属ペーストに関する、詳しくは、低温で焼成することができ、焼成時に腐食性の高い排ガスを発生することのない、基板との密着性に優れた金属ペーストに関する。

【0002】

【従来の技術】 金属は、その種類に応じて固有の特徴的な性能、たとえば、導電性、抵抗性、半導電性、透明性、イオン性、耐蝕性、摩擦性、遮光性、着色性および/または金属光沢性等を有する。この場合、金属の固有の性能を活用するために、単一の金属で部品全体を作製する方法があるが、一般には、金属を部品の一部、とくに部品の表面に金属膜として存在させて金属の有する機能を発揮させる場合が多い。また、金属固有の性能を金属膜として利用する方が、取り扱いが容易であり、経済的である。

【0003】 たとえばセラミック等の基板上に、所要の機能を発揮する単独の金属または合金の金属膜を種々の手段により形成して、電子材料、電子機器、機械材料等の表面処理、コーティング、防磁、装飾、触媒、殺菌などの好ましい機能を発揮させている。またかかる金属膜は、医薬・農業等の分野にも利用されつつある。

【0004】 基板上に金属膜を形成する従来の技術として、(1) 溶液中の金属イオンを反応析出させる金属メッキ法、(2) 高真空を利用するスパッタ法等の物理的蒸着法(PVD法)、(3) 高温と反応ガスを必要とする化学的蒸着法(CVD法)、(4) 金属インクを塗布して焼成する厚膜ペースト法、などが公知である。

【0005】 (1)の方法は、亜鉛、錫、アルミニウムなどの金属イオンを含む溶液中で、たとえば冷延鋼板の表面にこれらの金属を電解析出させるメッキ鋼板が代表的であり、自動車用または家電製品用に多量に使用されている。この方法は、大量生産に適する反面、工業的には、表面を被覆する金属膜の種類が限定されており、多様な組成を有する金属膜の成膜および少量の部品の成膜には適していない。(2)、(3)の方法は、基板に対して密着性の高い金属膜を成膜できる利点はあるが、PVD法は、高価な高真空・大型装置を必要とし、また、バッチ式の生産方式のため量産ができないので、製造コストが高くなるという問題を、またCVD法は、基板自体も高温に曝されるので、基板の材質変化を避けることが困難であるという問題を有する。これに対して、

(4)の厚膜ペースト法は、(1)～(3)の方法に比較すると金属膜の密着性が小さいものの、各種の金属ペーストを基板上に塗布・焼成するだけで製造できる。大規模な設備を必要とすることなく、簡便な工程と装置で連続的に成膜できるので、生産性が高く安価であるというメリットがあり、広く活用されている。

【0006】 しかしながら、厚膜ペースト法は、各種の金属を微粒子にして溶媒に分散させた不均一な粘性液体であるペーストを使用している。このため、基板に塗布して焼成するだけでは、金属粒子が基板に接触した状態の金属膜となり、均一な膜が形成されないという問題があった。そのため、電子業界で多用されている銀-パラジウム合金含有ペーストの場合には、ペーストを塗布した後、約950℃の高温で焼成し、金属微粒子を溶融さ

せることにより、均一な金属膜を形成している。したがって、従来の厚膜ペースト法では、基板として、セラミック基板や金属板のような高融点の材料しか使用できないという問題があった。また、高温で溶融・焼成を行うので、高熱に耐える大型焼成炉と周辺施設、および大きなエネルギーを必要とするという問題があった。

【0007】そこで、ペーストの焼成温度をより低温にすることができれば、設備費の低減、エネルギーの節約により、低コスト化を図ることが可能になる。また、軟化点が低いガラスやプラスチック等の安価な汎用基板にも応用が可能になる。そこで、こうした従来の厚膜ペースト法の問題を解決するために、特開平3-184890号公報に、無機の金属粒子をいったん有機金属化合物に変換し溶媒中に均一に溶解させてから塗布・焼成して、均一な金属薄膜を得る有機金属(MO)法が開示されている。たとえば、金元素の場合、イオウを含有する金の有機金属化合物を用いたペースト法は、金の微粒子を練込んだ厚膜ペースト法よりも、金の使用量が約7分の1の少量で、同等の性能を発揮する均一な金膜を形成することができる。このため、金の金属膜を使用する分野では、従来の厚膜ペースト法からMO法に置き換えられつつある。

【0008】しかしながら、MO法は、厚膜ペースト法に比較して、コストが上昇するので、MO法による金の成膜はサーマルプリントヘッド等のごく一部の分野にしか使用されていない。また、イオウ金属化合物を使用するため、焼成時にSO_xを含む排ガスを排出するという問題も生じる。

【0009】そこで、MO法を改良するため、特開平10-72673号公報に、常温で固体の、安価な金属の有機金属化合物を、安価なアミノ化合物に配合した金属ペーストが開示されている。この発明は、常温で固体の有機金属化合物にアミノ化合物を加えて攪拌という簡便な手段により、有機金属用インクとして直接ペースト化できる。さらに、金属ペーストに有機酸や有機アルコールを加えると、一般に不安定な有機金属化合物を安定化させ、溶解性や印刷性を向上させることも可能である。また、この発明では、金属ペーストを、90℃～550℃、好ましくは110～350℃の低温で焼成することを可能にしている。しかしながら、このアミノ化合物を配合した金属ペーストも、アミノ化合物の毒性と腐食に対する問題、および焼成時にNO_xが発生することによる臭気の問題があることから、改良の余地が残されている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】以上述べたように、低温で焼成することができる金属ペーストの発明がいくつか提案されているものの、コストの問題、腐食の問題、焼成時の排ガスの問題がある。そこで、本発明は、基板との密着性に優れ、低温で焼成することができ、かつ、

焼成時に腐食性の高い排ガスを発生することのない金属ペーストを提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】上記の目的に鑑み、本発明の発明者は、高価な特殊金属の有機金属化合物のみならず、汎用性が高く安価な、常温で固体である有機金属化合物を、3員または4員の脂肪族環状エーテル、具体的にはエポキシ環誘導体またはオキセタン環誘導体と配合することにより、基板に塗布できる粘性を有し、また、低温焼成においても、基板上に安定な金属膜を成膜することができる金属ペーストの発明を完成するに至った。

【0012】すなわち、本発明は、常温で固体である、周期律表3族～15族に属する金属の有機金属化合物の1種以上と、3員または4員の脂肪族環状エーテル化合物、すなわちオキセタン環誘導体またはエポキシ環誘導体を含む金属ペーストである。

【0013】とくに、オキセタン環誘導体またはエポキシ環誘導体エポキシ環を溶剤または溶剤の一部として添加すると、有機金属化合物の溶解度を高めことができ、さらに印刷性を向上させることができる。また本発明の金属ペーストは、基板に塗布して150～550℃、好ましくは200～300℃の低温で焼成しても、密着性の高い金属膜を成膜することができる。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明における、周期律表3族～15族に属する金属とは、具体的には、チタン、ジルコニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、マンガン、鉄、ルテニウム、コバルト、ロジウム、ニッケル、パラジウム、白金、銅、銀、金、亜鉛、カドミウム、インジウム、タリウム、スズ、鉛、アンチモン、ビスマス等が含まれる。

【0015】有機金属化合物とは、たとえば有機酸金属塩であり、常温で固体の、カプリル酸金属塩、シクロヘキサンカルボン酸金属塩、ギ酸金属塩、酢酸金属塩、シュウ酸金属塩、シクロヘキサプロピオン酸金属塩等があげられる。

【0016】また、有機酸金属塩の具体例としては、カプリル酸ニッケル、カプリル酸銅、カプリル酸ビスマス、カプリル酸アンチモン、カプリル酸錫、カプリル酸コバルト、カプリル酸銀、カプリル酸インジウム、カプリル酸パラジウム、カプリル酸ロジウム、カプリル酸白金、カプリル酸ルテニウム等のカプリル酸金属塩、シクロヘキサンカルボン酸ルテニウム、シクロヘキサンカルボン酸白金、シクロヘキサンカルボン酸パラジウム等のシクロヘキサンカルボン酸金属塩、ギ酸パラジウム、ギ酸インジウム、ギ酸スズ、ギ酸アンチモン、ギ酸銀、ギ酸ルテニウム等のギ酸金属塩、酢酸パラジウム、酢酸ロジウム、酢酸銀、酢酸コバルト、酢酸鉛、酢酸銅、酢酸インジウム、酢酸スズ、酢酸アンチモン、酢酸ルテニウム

ム、酢酸カドミウム、酢酸タリウム、酢酸ビスマス、酢酸クロム、酢酸マンガン、酢酸鉄、酢酸ニッケル、酢酸亜鉛、酢酸モリブデン等の酢酸金属塩、シュウ酸パラジウム、シュウ酸ロジウム、シュウ酸銀、シュウ酸コバルト、シュウ酸鉛、シュウ酸銅、シュウ酸インジウム、シュウ酸スズ、シュウ酸アンチモン、シュウ酸ルテニウム、シュウ酸カドミウム、シュウ酸タリウム、シュウ酸ビスマス、シュウ酸クロム、シュウ酸マンガン、シュウ酸鉄、シュウ酸ニッケル、シュウ酸亜鉛、シュウ酸モリブデン等のシュウ酸金属塩、シクロヘキサンプロピオン酸ルテニウム、安息香酸パラジウム、安息香酸銀等があげられる。とくに、カプリル酸ニッケル、カプリル酸銅、カプリル酸ビスマス、カプリル酸アンチモン、カプリル酸錫、カプリル酸コバルト、カプリル酸銀、カプリル酸インジウム、カプリル酸パラジウム、カプリル酸ロジウム、カプリル酸白金、カプリル酸ルテニウム、シクロヘキサンカルボン酸ルテニウム、シクロヘキサンカルボン酸白金、シクロヘキサンカルボン酸パラジウムが好ましい。

【0017】上記の有機金属化合物は、1種類でもよく、また2種以上の有機金属化合物を組み合わせてもよい。とくに、導電性、抵抗性、半導電性、透明性、イオン性、耐蝕性、摩擦性、遮光性、着色性、金属光沢性等の複数の性能を併せ持つ金属ペーストを製造するためには、固有の性能を有する金属を含有させることが有効である。また、上記の有機金属化合物は、水和物であってもよい。

【0018】本発明に使用することができるオキセタン環誘導体は、たとえば1,3-ジオール誘導体、カルボニル基を有する化合物とビニル化合物、エポキシ化合物から合成される。具体的には、有機金属化合物を塗布しうる粘性を示す、3-エチル-3-(2-エチルヘキシルオキシメチル)オキセタン、3-エチル-3-(ヒドロキシメチル)オキセタン、3-エチル-3-[(フェノキシ)メチル]オキセタン、3-エチル-3-(ヘキシルオキシメチル)オキセタン、1,4-ビス[(1-エチル-3-オキセタニル)メトキシ]ベンゼン、1,4-ビス[(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]ベンゼン、3-エチル-3-(オキセタニルメチル)エーテル、3,3-ビスクロロメチルオキセタン、があげられる。

【0019】本発明に使用できるエポキシ環誘導体は、有機金属化合物を塗布しうる粘性を示すペーストになし得るものであり、たとえば、1,2-エポキシ-3-クロロプロパン、1,2-エポキシシクロヘキサン、1,2-エポキシシクロペンタン、1,2-エポキシ-1,2-ジメチルシクロペンタン、1,2-エポキシブタン、1,2-エポキシ-2-メチルプロパン、2,3-エポキシ-1-プロパノール、2,3-エポキシプロピオン酸、2,3-エポキシスクアレン、9,10-エポ

キシステアリン酸、9,10-エポキシオクタデカン酸、12,13-エポキシオレイン酸、ビニルシクロヘキセンジオキサイド、スチレンオキサイド、アリシクルジエポキシカルボン酸があげられる。

【0020】上記のオキセタン環誘導体またはエポキシ環誘導体は、通常液体状の化合物が使用されるが、ペースト化し得るものであるならば、固体状のものであってもよい。本発明のオキセタン環誘導体またはエポキシ環誘導体は、有機金属化合物と配位結合し、その反応の結果として、有機金属化合物は、オキセタン環誘導体またはエポキシ環誘導体と相溶状態を呈し、それによって適当な粘性のペーストとなると考えられるからである。

【0021】有機金属化合物に対するオキセタン環誘導体またはエポキシ環誘導体の配合比率は、有機金属化合物100部に対し、オキセタン環誘導体またはエポキシ環誘導体を20部〜100部配合することができる。このとき、有機金属化合物とオキセタン環誘導体またはエポキシ環誘導体を混合し、常温から80℃に加熱・保持して数時間攪拌することにより、均一な金属ペーストを得ることができる。

【0022】本願発明のオキセタン環誘導体またはエポキシ環誘導体は、溶剤として十分な機能を有するが、滑らかで伸展性に富むペーストを得て印刷性を高めるために、上記金属ペーストに、さらに、アルコール類、ケトン類、エーテル類を添加することができる。これらの任意に添加する有機溶媒により、印刷性の向上、さらには保存安定性の向上を図ることができ、薄くて均一な金属膜を形成することが可能となる。

【0023】上記アルコール類としては、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、ペンチルアルコール等が挙げられ、とくにエチルアルコールが好ましい。

【0024】上記ケトン類としては、脂肪族または芳香族のケトンを使用することができる。より具体的には、アセトン、エチルメチルケトン、2-ペンタノン、3-ペンタノン、3-メチル-2-ブタノン、2-ヘキサノン、3-ヘキサノン、メチルブチルケトン、3-メチル-2-ペンタノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、アミルメチルケトン、エチルブチルケトン、2,4-ジメチル-3-ペンタノン、2-オクタノン、3-オクタノン、4-オクタノン、2,5-ジメチル-3-ヘキサノン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、アセチルアセトン、2,3-ブタンジオン、2,3-ペンタンジオン、3,4-ヘキサンジオン、2,5-ヘキサンジオン、シクロヘキサンジオン、アセトフェノン等のケトンをあげることができる。

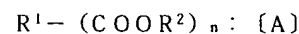
【0025】上記エーテル類としては、脂肪族または芳香族のエーテルを使用することができる。より具体的には、4-メトキシ-2-ブタノン、4-エトキシ-2-ブタノン、4-メトキシ-2-ブタノン、2-メトキシ

ー2-メチルー4-ペンタノン、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジプロピルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジプロピルエーテル、アセトンジエチルアセタール、2, 2-ジメトキシプロパン、アニソール、ジメトキシベンゼン等のエーテルをあげることができる。

【0026】アルコール類、ケトン類またはエーテル類の添加割合は、有機金属化合物1モルに対して0.1～4モル添加されていることが好ましい。なお、アルコール類、ケトン類またはエーテル類を1種以上、組み合わせて金属ペーストに添加することもできる。

【0027】また、金属ペーストに含まれる有機金属化合物の有機基の分子量が大きくなると、金属膜生成に際して高温焼成が必要となる。したがって、焼成温度を低温化するためには、有機基の分子量を小さくすることが必要となる。その一方、有機基の分子量を小さくすると、ペーストの流動性が減少して、印刷性や成膜性が悪くなる傾向が認められる。そこで、本発明の金属ペーストに、有機酸を加えると、焼成温度の低温化を図りながら印刷性や成膜性を向上させることができる。また、不安定な有機金属化合物は、有機酸の添加により、安定性や溶解性を向上させることができ、焼成温度や分解温度を変えることができ、焼成膜を均一化して成膜性を向上させることが可能になる。さらに、それぞれの目的と用途によって、任意に添加する有機溶媒の種類を変更することにより、焼成温度を調節し、各種の性能の金属膜を形成することができる。

【0028】この目的に添加する有機酸としては、下記一般式〔A〕

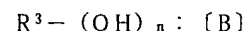


(式中、 R^1 および R^2 は水素原子または置換されていてもよい炭素数1～20の鎖状炭化水素もしくは炭素数3～20の環状炭化水素であり、 n は1～3である(但し、 R^1 が水素原子のとき n は1である)) で表される脂肪族または芳香族のモノ、ジまたはトリカルボン酸を使用することができる。また、脂肪族または芳香族のモノまたはジカルボン酸は、低級アルキル基等の置換基で置換されていてもよい。

【0029】具体的な脂肪族または芳香族のモノまたはジカルボン酸としては、ギ酸、シュウ酸、酢酸、プロピオン酸、ブチル酸、吉草酸、カプロン酸、ヘプタン酸、カプリル酸、2-エチルヘキサン酸、シクロヘキサン酸、シクロヘキサプロピオン酸、シクロヘキサン酢酸、ノナン酸、リンゴ酸、グルタミン酸、ロイシン酸、ヒドロキシビバリン酸、ビバリン酸、グルタル酸、アジピン

酸、シクロヘキサジカルボン酸、ピメリン酸、コルク酸、エチルブチル酸、安息香酸、フェニル酢酸、フェニルプロピオン酸、ヒドロキシ安息香酸等があげられる。これらの有機酸は、有機金属化合物1モルに対して0.1～5モル添加されていることが好ましい。

【0030】本発明の金属ペーストは、ペーストの伸展性と印刷性の向上のために、上記したようにアルコール類を添加することができる。さらに、金属ペーストの安定性と溶解性や印刷性を向上させるために、脂肪族または芳香族のモノまたは多価アルコールを添加することができる。この目的の脂肪族または芳香族のモノまたは多価アルコールとしては、下記一般式〔B〕



(式中、 R^3 は、置換されていてもよい炭素数1～20の鎖状炭化水素または炭素数3～20の環状炭化水素であり、 n は1～4である) で表される脂肪族または芳香族のモノまたは多価アルコールを使用することが好ましい。

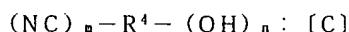
【0031】一般式〔B〕で表わされる脂肪族又芳香族のモノまたは多価アルコールとしては、ネロール、シトロネロール、ヒドロキシネロール、ヒドロキシシトロネロール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、ヘキシルアルコール、エチルヘキシルアルコール、デシルアルコール、ベンジルアルコール、ヒドロキシベンジルアルコール、フェニルエチルアルコール、フェニルプロピルアルコール、ジヒドロキシベンゼン、シクロヘキシルアルコール、エチルシクロヘキシルアルコール、ブチルシクロヘキシルアルコール、メトキシベンジルアルコール、ピペロニルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 2-ブタンジオール、2, 2-ジメチルー1, 3-プロパンジオール等があげられる。

【0032】また、一般式〔B〕で表わされる脂肪族または芳香族のモノまたは多価アルコールと有機酸とのエステルを使用することができる。具体的には、安息香酸メチル、ヒドロキシ安息香酸エチル、2-エチルヘキサン酸エチル、酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、リノール酸メチル等があげられる。さらにまた、一般式

〔B〕で表わされる脂肪族または芳香族のモノまたは多価アルコールのエーテル化合物も使用することができる。具体的には、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、1-ブトキシ-2-プロパノール等があげられる。

【0033】さらに、金属ペーストの安定性、溶解性、印刷性の向上の目的で添加することができる脂肪族また

は芳香族のモノまたは多価アルコールは、下記一般式〔C〕で表わされるシアノ置換基を有していてもよい。



(式中、 R^4 は炭素数1～7の鎖状炭化水素または炭素数3～8の環状炭化水素であり、 n は1～3であり、 m は1または2である(但し、 R^4 が炭素数1のとき、 $n+m$ は1～4であり、炭素数2以上のとき、 $n+m$ は1～6である)。)

【0034】一般式〔C〕で表わされるシアノ置換基を有する脂肪族または芳香族のモノまたは多価アルコールとしては、ラクトニトリル、ヒドロキシアセトニトリル、エチレンシアノヒドリン、アセトンシアノヒドリン等があげられる。このシアノ基置換のアルコールの添加により、有機金属化合物が安定化し、透明なペースト状態を安定に維持することができるので、たとえば室温で、約4年以上保存することができる。

【0035】上記した一般式〔B〕、〔C〕で表わされる脂肪族または芳香族のモノまたは多価アルコールの添加は、有機金属化合物1モルに対して0.1～5モルであることが好ましい。また、これらのモノまたは多価アルコールと脂肪族または芳香族のモノまたはジカルボン酸を、合せて添加することもできる。

【0036】なお、有機金属化合物とオキセタン環誘導体またはエポキシ環誘導体の組み合わせによっては、混合に際して結晶化する場合がある。この場合は、2種以上のオキセタン環誘導体またはエポキシ環誘導体を混合させると、ペースト化することができる。

【0037】本発明の金属ペーストは、所望の基板上に塗布して、焼成することにより金属膜を形成することができる。焼成により、所望により加えた溶媒類が低温域でまず分離し、そして、オキセタン環誘導体またはエポキシ環誘導体の配位が分解し、高温域で金属に直接結合した有機基が分断されて金属膜が形成される。このとき、分子量の小さい有機基は、分子量の大きい有機基よりも低温で分解し易いので、分子量の小さな有機基を有する有機金属化合物が、低温焼成で密着性の高い金属膜を得るために有利である。

【0038】焼成温度は、150～550℃、好ましくは200～300℃である。この温度は、金属ペースト中の金属の融点以上の温度に加熱して焼成する従来の厚膜ペースト法と比較して、焼成温度を著しく下げることが可能になる。そのため、金属ペーストを塗布できる基板は、従来の高融点の基板、たとえばセラミック、金属に限定されず、フィルム状、シート状の低融点の基板、たとえば汎用のガラス、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂、紙等を用いることができる。

【0039】さらに、本発明の金属ペーストは、これまで、単一の金属または合金が使用されてきた、導電材料、抵抗材料、伝熱材料、保温材料、光または電磁波の反射材料または吸収材料、耐蝕材料、耐磨耗材料、触媒

用材料、金属光沢用材料、着色用材料、装飾用材料または抗菌材料等に使用することができる。

【0040】

【実施例】以下に本発明の実施例を述べる。

実施例1

容量100mlの反応フラスコに、カプリル酸ニッケル34重量部とビニルシクロヘキセンジオキサイド15重量部を混合し、50℃で、4時間攪拌して、有機ニッケル含有ペーストを得た。つぎに、このペースト10重量部をエチルアルコール10重量部で希釈した。そして、この希釈した有機金属ペーストを、インクジェットプリンターを用いて、60℃に加熱したセラミックグリーンシートに吐出した。このときの印刷幅は200μm、付着厚みは2μmであった。この印刷したシートを5層積層し、その後、150℃で加圧プレスした。さらに、200℃の窒素ガス雰囲気下で20分間保持した後、酸素を2000ppm導入した窒素雰囲気下で300℃まで昇温した後、窒素雰囲気下で900℃まで昇温し、10分間保持した。こうして得た厚さ約0.4μmのニッケル電極は、電極切れを起こすことのない電極であった。

【0041】実施例2

容量100mlの反応フラスコに、シクロヘキサンカルボン酸ルテニウム10重量部とアリシクルジエポキシカルボキシレート10重量部を混合し、50℃で、4時間攪拌して、有機ルテニウム含有ペーストを得た。つぎに、このルテニウム含有ペースト10重量部にトリメトキシプロピルシラン0.1重量部を添加した。これを銀の電極が形成されたアルミナ基板上にスクリーン印刷し、大気中で温度300℃にて焼成した。得られた抵抗体の比抵抗は $1 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ であった。

【0042】実施例3

容量1リッターの反応フラスコに、カプリル酸錫68重量部とビニルシクロヘキセンジオキサイド15重量部を混合し、60℃で、5時間攪拌して、有機錫含有ペーストを得た。つぎに、この錫含有ペースト10重量部にトリメトキシプロピルシラン0.1重量部を添加した。これを銀の電極が形成されたアルミナ基板上にスクリーン印刷し、大気中で温度300℃にて焼成した。得られた抵抗体の比抵抗は $5 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ であった。

【0043】実施例4

実施例2および3で得た抵抗体を、大きさ3.2×1.6mmのアルミナ基板に形成した。これらの抵抗体を抵抗値30kΩ、50kΩになるようにレーザ切断し、その上に、エポキシ樹脂系のオーバーコート樹脂を印刷し、150℃で10分間仮硬化させ、さらに捺印インクを印刷した後、200℃で30分間硬化処理した。得られた抵抗器の抵抗値は、各々30kΩ、50kΩであり、抵抗値の変化はなかった。

【0044】実施例5

容量100mlの反応フラスコに、シクロヘキサンカルボ

ン酸白金塩シクロヘキサジオール配位化合物10重量部と3-エチルー（フェノキシ）メチルオキシタン10重量部を混合し、30℃で、8時間攪拌して、有機白金含有ペーストを得た。また、容量1リッターの反応フラスコに、カプリル酸銅35重量部とスチレンオキシド25重量部を混合し、50℃で、4時間攪拌して、有機銅含有ペーストを得た。つぎに、これらの白金含有ペースト、銅含有ペースト各々10重量部にトリメトキシプロピルシラン0.1重量部を添加し、それぞれガラス基板に線幅300μm、長さ5cmにスクリーン印刷した。そして、白金含有ペーストは300℃の大気中で、銅含有ペーストは300℃の窒素ガス雰囲気中で焼成した。得られた配線の比抵抗は、白金含有ペーストでは $2 \times 10^{-5} \Omega \text{cm}$ 、銅含有ペーストでは $2.5 \times 10^{-6} \Omega \text{cm}$ であった。

【0045】実施例6

容量100mlの反応フラスコに、酢酸銀10重量部とスチレンオキシド2重量部、酢酸銀10重量部とビニルシクロヘキサジオリオキシド8重量部を混合し、各々を40℃で、8時間攪拌して、有機銀含有ペーストA、Bを得た（各々実施例6A、6Bという）。つぎに、これらの有機銀含有ペースト1重量部、ビスフェノールA型

液状エポキシ樹脂10重量部、レゾール型フェノール樹脂10重量部、平均粒径5μmの鱗片状の銀粉末80重量部、イミダゾール0.5重量部、ジエチレングリコールモノブチルエーテル10重量部を、自動乳鉢を用いて混合した。この混合物をニッケル内部電極の多層セラミックチップコンデンサの端子電極に使用し、250℃で15分間、硬化処理した。

【0046】比較例

また、比較例1として、有機銀ペーストを含まない以外は、実施例6と同様にして、ニッケル内部電極の多層セラミックチップコンデンサの端子電極を作製した。

【0047】実施例6A、6Bおよび比較例1のコンデンサ特性を表1に示す。ここでコンデンサの設計値は100pFである。また、コンデンサ容量、誘電正接（tan δ）は、1kHzで測定した。表1から明らかのように、有機銀ペーストを含むコンデンサ（実施例6A、6B）は、それを含まないコンデンサ（比較例1）に比較して、コンデンサ容量が大きく、また誘電正接に優れている。

【0048】

【表1】

	実施例6A	実施例6B	比較例1
比抵抗（Ωcm）	1×10^{-4}	1×10^{-4}	1×10^{-4}
容量（pF）	102	100	70
誘電正接（tan δ）	0.2	0.3	0.7

【0049】

【発明の効果】本発明は、常温で固体である周期律表3族～15族に属する金属の有機金属化合物に、溶剤としてオキシタン環誘導体またはエポキシ環誘導体を配合して、塗布しうる粘性を示すペースト状とした金属ペーストを特徴とする。このため、本発明は、特殊な化合物や合成法を使用する必要がなく、攪拌という簡便な手段によって、有機金属化合物を容易にペースト化できるという効果を有する。

【0050】さらに、本発明の金属ペーストは、低温、

たとえば90～550℃で焼成でき、各種の金属膜を得ることができる。そのため、セラミック基板や金属材料の基板のような高融点材料のみならず、軟化点の低い安価な各種の基板、たとえばガラス、プラスチックフィルム、紙等にも、各種の金属または合金の金属膜を成膜することができるという効果を有する。また、低温で焼成するので、高温で焼成する従来法に比較して、金属の表面が酸化されにくく、たとえば導電性の高い金属膜を得ることができる効果を有する。

フロントページの続き

(72)発明者 山崎 敏栄

新潟県新潟市湊川3993番地 ナミックス株式会社内

(72)発明者 鈴木 憲一

新潟県新潟市湊川3993番地 ナミックス株式会社内

Fターム(参考) 5G301 DA22 DA42 DA57 DD01